

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-104740

(43) 公開日 平成9年(1997)4月22日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C08G 59/40	NJE		C08G 59/40	NJE
59/20	NHN		59/20	NHN
59/32	NHT		59/32	NHT
59/42	NHY		59/42	NHY
59/62	NJF		59/62	NJF

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全7頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平8-207009	(71) 出願人	590002448 ロックウェル・インターナショナル・コー ポレイション ROCKWELL INTERNATIONAL CORPORATION アメリカ合衆国、90740-8250 カリフォル ニア州、シール・ビーチ、シールビーチ ・ブールバード、2201
(22) 出願日	平成8年(1996)8月6日	(72) 発明者	ホーンソン・リャン アメリカ合衆国、93010 カリフォルニア 州、カマリロ、エンシノ・アベニュー、117
(31) 優先権主張番号	08/515440	(74) 代理人	弁理士 深見 久郎 (外3名)
(32) 優先日	1995年8月15日		
(33) 優先権主張国	米国 (U S)		

(54) 【発明の名称】 硬化可能なエポキシ組成物

(57) 【要約】

【課題】 室温で硬化可能であり、揮発性有機化合物を放出しないエポキシ樹脂系を提供する。

【解決手段】 硬化可能な樹脂系は、エポキシ樹脂と、N-アルキル置換アジリジンおよびN-アリール置換アジリジンから選択される共反応物と、室温で硬化を促進する触媒とを含む。上記共反応物は、NHアジリジンとトリメチロールプロパン等のアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルとの反応生成物、NHアジリジンとエポキシ化合物との反応生成物、ならびに1-アジリジンエタノールおよびそれとエポキシおよびイソシアネート官能化合物との反応生成物から選択できる。適切な触媒は、酸の塩および錯体、強力な電子受容化合物、水素化ケイ素と金属錯体との組合せおよびハロゲンを含む。ホウ素誘導体を含む。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 エポキシ樹脂と、

N-アルキル置換アジリジンおよびN-アリアル置換アジリジンからなるグループから選択される共反応物と、酸類の塩および錯体、強力な電子受容化合物、ハロゲンを含むしないホウ素誘導体ならびに水素化ケイ素と、Al、Fe、Pt、Pd、Rh、Ru、TiおよびZrからなるグループから選択される金属の錯体との組合せからなるグループから選択される、周囲温度において硬化を促進する触媒とを含む、硬化可能なエポキシ組成物。

【請求項 2】 前記エポキシ樹脂がビスフェノールAエポキシ、ビスフェノールFエポキシ、ノボラックエポキシ、脂環式エポキシ、トリグリシジルアミノフェノールおよびトリグリシジルイソシアヌレートからなるグループから選択される、請求項 1 に記載の硬化可能なエポキシ組成物。

【請求項 3】 前記アジリジン共反応物が、NHアジリジンと、トリメチロールプロパン、エチレングリコール、プロピレングリコール、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ペンタエリトリール、グリセロールおよびそれらのアルコキシル化誘導体のアクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステルからなるグループから選択される化合物との反応生成物と、NHアジリジンとエポキシ化合物との反応生成物と、1-アジリジンエタノールならびにそれとエポキシおよびイソシアネート官能化合物からなるグループから選択される化合物との反応生成物とからなるグループから選択される、請求項 1 に記載の硬化可能なエポキシ組成物。

【請求項 4】 前記酸の塩および錯体は、BF₃、アミン錯体、P-トルエンスルホン酸金属塩、セチルトリメチルアンモニウムp-トルエンスルホネート、1-ドデシルピリジニウムp-トルエンスルホネート、テトラエチルアミントリフルオロスルホネートおよびフェロセンスルホン酸アンモニウム塩からなるグループから選択される、請求項 1 に記載の硬化可能なエポキシ組成物。

【請求項 5】 前記強力な電子受容化合物がテトラシアノベンゼンおよびテトラクロロベンゾキノンからなるグループから選択される、請求項 1 に記載の硬化可能なエポキシ組成物。

【請求項 6】 前記ハロゲンを含有しないホウ素誘導体がホウ酸およびホウ酸アルキルからなるグループから選択される、請求項 1 に記載の硬化可能なエポキシ組成物。

【請求項 7】 前記水素化ケイ素がフェニルシラン、ジフェニルシランおよびブチルシランからなるグループから選択され、かつ前記金属錯体が、アルミニウムアセチルアセトネート、アルミニウムトリフルオロアセチルアセトネート、8-ヒドロキシキノリノールアルミニウム錯体、アルミニウムイソプロポキシド、アルミニウムトリ

tert-ブトキシド、アルミニウムトリsec-ブトキシド、アセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレート、(1-アセチルシクロペンタジエニル)シクロペンタジエニル鉄、クロロ白金酸、白金ジベンゾニトリルジクロリド、白金アセチルアセトネート、テトラメチル-テトラビニルシクロテトラシロキサン白金錯体、パラジウムアセトネート、パラジウムアセチルアセトネート、シクロペンタジエニルルテニウム、チタンイソプロポキシドおよびジルコニウムn-プロポキシドからなるグループから選択される、請求項 1 に記載の硬化可能なエポキシ組成物。

【請求項 8】 単官能および多官能のフェノール類、アルコール類およびカルボン酸類からなるグループから選択される活性水素を有する化合物をさらに含む、請求項 1 に記載の硬化可能なエポキシ組成物。

【請求項 9】 前記活性水素化合物と組合せて無水物をさらに含む、請求項 8 に記載の硬化可能なエポキシ組成物。

【請求項 10】 噴霧塗布のための希釈剤として超臨界流体二酸化炭素をさらに含む、請求項 1 に記載の硬化可能なエポキシ組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【技術分野】 この発明は硬化可能なエポキシ樹脂系に関し、特に、アジリジンと、周囲温度で硬化を促進する触媒とを含むエポキシ組成物に関する。

【0002】

【発明の背景】 エポキシ樹脂およびウレタン樹脂を含むいくつかの高性能の樹脂系が、活性なアミン水素(NH)を有する脂肪族アミンを用いて室温で硬化可能であることは既に知られている。しかし、これらの樹脂系は取扱うのが困難であり得る。これは、硬化剤(または共反応物)として用いられる脂肪族アミンが皮膚の炎症を引起し、調節するのが困難な高速反応を開始し得るためである。脂肪族アミンの代替物として、かつ樹脂および硬化剤について長い寿命を必要とする用途においては、水分に晒すことによって活性化されるケチミンおよびエナミンのような、ブロックされたアミン類を硬化剤として用いることができる。しかし、ブロックされたアミン類の使用は、硬化速度の湿度への依存、環境的に望ましくない揮発性の有機副産物の生成および厚さの限られたコーティングしか得られないことを含む、他の問題を生み出す。

【0003】 エナメル、ワニス、ポリウレタンおよびラッカーを含む保護コーティングは、スプレーアプリケーションの粘度を下げるため有機溶剤を一般的に必要としてきた。しかし、揮発性有機化合物(VOCs)が環境に悪影響を及ぼすため、噴霧プロセスは厳しくなりつつある規制の影響を受けやすくなってきた。スプレーコーティングにおいてVOCsの使用を減らす試みは、ハイ・ソ

リッド・コーティング、水系コーティング、粉末コーティング、非水分散および超臨界流体（SCF）二酸化炭素（CO₂）塗布システムの開発を含んでいる。現在のところ、上記の技術のうちVOCsを十分に取り除き、かつその一方で高性能のコーティングを依然として提供できるものはない。特に、従来のコーティングに用いられるアミン/エポキシ系は一般にSCF CO₂ プロセスに適用できない。活性NHを備える従来のアミンには、二酸化炭素との高い反応性があり、可逆的にCO₂を放出するカルバミン酸アミンを形成しがちである。これは、結晶、空隙、および不均一なコーティングの形成のような望ましくない結果をもたらすおそれがある。

【0004】背景として、超臨界CO₂ プロセスは、ホイ他（Hoy et al.）の米国特許第5, 106, 650号に記載され、その教示が引用によって援用される。代替的な噴霧プロセスに必要な揮発性の高い1次希釈剤が環境にやさしい二酸化炭素に置換えられるため、SCF CO₂ システムが有利である。さらに、SCF CO₂ プロセスは一般に、従来の噴霧装置に少しの変更しか必要とせず、噴霧制御のすぐれた高微粒化を提供し、高性能の樹脂系と用いられることができる。

【0005】環境規制があり、かつ先行技術の樹脂系には限界があるため、周囲温度において硬化可能であり、揮発性有機化合物を発生させず、かつSCF CO₂ スプレー塗布システムに適用できるエポキシ樹脂系が必要である。

【0006】

【発明の概要】この発明は、エポキシ樹脂と、共反応物としてのN-置換アジリジンと、周囲温度で硬化を促進する触媒（促進剤とも呼ばれる）とを含む硬化可能な樹脂系（組成物）である。必要に応じて硬化をさらに促進するならば、樹脂系は、無水物とともにまたは無水物なしで単官能または多官能のフェノール類、アルコール類、およびカルボン酸類のような活性な水素を有する化合物を含んでもよい。この樹脂系は周囲温度で、調節された硬化速度を与え、硬化の間、揮発性有機化合物の放出はない。

【0007】このシステムに適用できるエポキシ樹脂はたとえば、ビスフェノールAエポキシ、ビスフェノールFエポキシ、ノボラックエポキシ、脂環式エポキシ、トリグリシジルアミノフェノールおよびトリグリシジルイソシアヌレートを含む。共反応物はN-アルキル置換アジリジンおよびN-アリール置換アジリジンから選択される。適当な多官能N-アルキル置換アジリジンおよびN-アリール置換アジリジンの例は、(i) NHアジリジン（たとえばエチレンジイミンまたはプロピレンジイミン）と、トリメチロールプロパン、エチレングリコール、プロピレングリコール、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ペンタエリトリール、グリセロールおよびそれらのアルコキシ化誘導体のアクリル酸エステル

またはメタクリル酸エステル（たとえばトリメチロールプロパントリアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ビスフェノールAジアクリレート、ビスフェノールAエトキシレートジアクリレートおよびペンタエリトリールトリアクリレート）との反応生成物、(ii) NHアジリジンと、エポキシ化合物（たとえばビスフェノールAエポキシおよびビスフェノールFエポキシ）との反応生成物、ならびに(iii) 1-アジリジンエタノールならびにそれとエポキシ化合物およびイソシアネート官能化合物（たとえばトルレンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートおよびビス-4-イソシアナトシクロヘキシルメタン）との反応生成物を含む。

【0008】N-アルキル置換アジリジンまたはN-アリール置換アジリジンの共反応物を用いるこのエポキシ樹脂系は、硬化プロセスを開始するおよび/または促進する触媒を必要とする。適当な触媒の例は、(i) たとえばBF₃、-アミン錯体、p-トルエンスルホン酸金属塩（たとえば銅および亜鉛の塩）、セチルトリメチルアンモニウムp-トルエンスルホネート、1-ドデシルピリジニウムp-トルエンスルホネート、テトラエチルアミントリフルオロスルホネートおよびフェロセンスルホン酸アンモニウム塩のような酸類の塩および錯体、(ii) たとえばテトラシアノベンゼンおよびテトラクロロベンゾキノンのような強力な電子受容化合物、(iii) 水素化ケイ素（たとえばフェニルシラン、ジフェニルシランおよびブチルシラン）と、金属錯体（たとえばアルミニウムアセチルアセトネート、アルミニウムトリフルオロアセチルアセテート、8-ヒドロキシキノリノールアルミニウム錯体、アルミニウムイソプロポキシド、アルミニウムトリ-tert-ブトキシド、アルミニウムトリ-sec-ブトキシド、アセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレート、(1-アセチルシクロペンタジエニル)シクロペンタジエニル鉄、クロロ白金酸、白金ジベンゾニトリルジクロリド、白金アセチルアセトネート、テトラメチル-テトラビニルシクロテトラシロキサン白金錯体、パラジウムアセテート、パラジウムアセチルアセトネート、シクロペンタジエニルルテニウム、チタンイソプロポキシドおよびジルコニウムn-プロポキシドを含むAl、Fe、Pt、Pd、Rh、Ru、TiおよびZrの錯体）との組合せ、ならびに(iv) たとえばホウ酸およびホウ酸アルキル（たとえばホウ酸トリイソプロピルおよびホウ酸トリ-tert-ブチル）のようなハロゲン含有しないホウ素誘導体を含む。

【0009】この発明の主な目的は、周囲温度において硬化可能であって、揮発性有機化合物を放出しないエポキシ樹脂系である。この発明の特徴は、N-アルキル置換アジリジンまたはN-アリール置換アジリジンの共反応物と、適当な触媒とをエポキシ樹脂系において用いる

ことである。この発明の利点は、 SCFCO_2 噴霧塗布システムに適用できるエポキシ樹脂系である。

【0010】

【好ましい実施例の詳細な説明】この発明は、室温で硬化可能であって、揮発性有機化合物を発生せず、かつ SCFCO_2 噴霧塗布システムに適用できるエポキシ樹脂系（すなわち組成物）を含む。この系はエポキシ樹脂と、共反応物としてのN-アルキル置換アジリジンまたはN-アリール置換アジリジンと、周囲温度（典型的には室温であり、より迅速な硬化が所望されるならば高められた温度）で硬化を促進する触媒（促進剤）とを含む。硬化をさらに促進するため必要に応じて、この系はたとえば、無水物とともにまたは無水物なしで、単官能または多官能のフェノール類、アルコール類およびカルボン酸類のような活性水素を有する化合物を含んでもよい。

【0011】この発明の硬化可能な樹脂系は、たとえばビスフェノールAエポキシ、ビスフェノールFエポキシ、ノボラックエポキシ、脂環式エポキシ、トリグリシジル-アミノフェノールおよびトリグリシジルイソシアヌレートのような一般に知られているさまざまなエポキシ樹脂を適用できる。他の適当なエポキシ樹脂は、マーティン他 (Marten et al.) の米国特許第5, 017, 675号に記載され、その教示は引用によって援用される。

【0012】このエポキシ樹脂系における共反応物はN-アルキル置換アジリジンおよびN-アリール置換アジリジンから選択される。多官能のアジリジンは、一例として限定されることなく、次のようなものを含む。

(i) NH アジリジン（たとえばエチレンイミンまたはプロピレンイミン）と、トリメチロールプロパン、エチレングリコール、プロピレングリコール、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ペンタエリトリール、グリセロール、およびそれらのアルコキシル化誘導体のアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステル（たとえばトリメチロールプロパントリアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ビスフェノールAジアクリレート、ビスフェノールAエトキシレートジアクリレートおよびペンタエリトリールトリアクリレート）との反応生成物、

(ii) NH アジリジンとエポキシ化合物（たとえばビスフェノールAエポキシおよびビスフェノールFエポキシ）との反応生成物、ならびに (iii) 1-アジリジンエタノールならびにそれとエポキシ化合物およびイソシアネート官能化合物（たとえばトルエンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートおよびビス-4-イソシアナトシクロヘキシルメタン）との反応生成物。必要に応じて、たとえば単官能または多官能のフェノール類、アルコール類およびカルボン酸類のような活性水素を有する化合物が硬化プロセスを助けるため加えられ

てもよい。これらの活性水素化合物と無水物とを組合せて用いることにより硬化をさらに促進することができる。

【0013】さらなる背景として、アジリジン化合物はスギウラ他 (Sugiura et al.) の米国特許第4, 656, 217号に記載され、エポキシ樹脂系におけるアジリジンの使用はカニア他 (Kania et al.) の米国特許第5, 241, 001号に記載される。これらの先行する特許の教示は引用によって援用される。N-置換されていないアジリジンは活性アミン水素（たとえば従来の第二級アミンのような）を有し、エポキシ、イソシアネートおよび CO_2 と反応することが知られている。しかし、N-置換アジリジンの反応性は（上述の）従来のアミン硬化剤よりも十分に低い。N-アルキル置換アジリジンおよびN-アリール置換アジリジンは活性アミン水素を欠くため、単独では、周囲温度においてエポキシ、イソシアネートまたは CO_2 とたやすく反応しない。したがって、この発明のエポキシ樹脂系において硬化プロセスを開始するおよび/または促進するために触媒（促進剤）がN-アルキル置換アジリジンおよびN-アリール置換アジリジンとともに用いられる。

【0014】さまざまな触媒が、たとえばエチレンイミン、エチレンスルフィドおよびエチレンオキシドのようなヘテロ環式化合物の開環重合を促進することは知られている。しかし、一般に用いられる触媒のほとんどは、アジリジンとエポキシ樹脂との間の反応性が異なるため、この発明のエポキシ樹脂系には適さない。たとえば、従来のルイス酸触媒を用いるときにはアジリジンは大抵自分自身と反応し、この結果不完全な硬化および/または不均一な膜がもたらされる。

【0015】4つのクラスの触媒がこの発明の樹脂系に適することが見いだされた。最初のクラスの触媒は、酸類たとえば BF_3 、およびスルホン酸のような典型的には強力なルイス酸およびプロトン酸の塩または錯体を含む。このような酸の塩および錯体は、 BF_3 -アミン錯体、p-トルエンスルホン酸金属塩（たとえば銅および鉛の）、セチルトリメチルアンモニウムp-トルエンスルホネート、1-ドデシルピリジニウムp-トルエンスルホネート、テトラエチルアミントリフルオロスルホネートおよびフェロセンスルホン酸アンモニウム塩を含む。第2のクラスの触媒はたとえばテトラシアノベンゼンおよびテトラクロロベンゾキノンのような強力な電子受容化合物（たとえば電荷移動受容体）を含む。第3のクラスは水素化ケイ素（たとえばフェニルシラン、ジフェニルシランおよびブチルシラン）と金属錯体（たとえばアルミニウムアセチルアセトネート、アルミニウムトリフルオアセチルアセテート、8-ヒドロキシキノリンアルミニウム錯体、アルミニウムイソプロポキシド、アルミニウムトリ-tert-ブトキシド、アルミニウムトリ-sec-ブトキシド、アセトアルコキシア

ルミニウムジイソプロピレート、(1-アセチルシクロペンタジエニル)シクロペンタジエニル鉄、クロロ白金酸、白金ジベンゾニトリルジクロリド、白金アセチルアセトネート、テトラメチル-テトラビニルシクロテトロシロキサン白金錯体、パラジウムアセテート、パラジウムアセチルアセトネート、シクロペンタジエニルテニウム、チタンイソプロポキシドおよびジルコニウム*n*-プロポキシドを含むAl、Fe、Pt、Pd、Rh、Ru、TiおよびZrの錯体)との組合せを含む。アルミニウム錯体は特に、材料費が安く、かつ反応性が高く、他の成分(たとえばアルコール類)の存在によって悪影響を及ぼされないため有効であることが見いだされた。第4のクラスの触媒は、たとえばホウ酸およびホウ酸アルキル(たとえばホウ酸トリイソプロピルおよびホウ酸トリ-tert-ブチルを含む)のようなハロゲンを含むし、ないホウ素誘導体を含む。

【0016】要約すると、この発明の硬化可能な樹脂系は、エポキシ樹脂と、N-アルキル置換アジリジンまたはN-アリアル置換アジリジンと、触媒または促進剤と、必要に応じて活性水素を有する化合物との組合せを含む。アジリジンのエポキシに対する官能基の比率は一般に1:2またはそれより大きく、好ましくは1:2から3:1(アジリジン:エポキシ)の範囲にある。必要に応じて活性水素化合物のアジリジンに対する比率は一般に0:1から約1:1の範囲にある。エポキシ樹脂系の合計に対して、触媒(促進剤)の割合は、酸塩および錯体、電子受容化合物ならびにハロゲンを含むし、ないホウ素誘導体(すなわち上記の第1、第2および第4のクラス)について約10重量%までであり、金属複合体(すなわち上記の第3のクラス)について約5重量%までであり、水素化ケイ素の金属錯体に対する比率は約1:1またはそれより大きい。上述の成分の組合せのすべてを含むこの発明のエポキシ樹脂系は、接着剤、被覆剤(コーティング)として有用であり、特に噴霧塗布システムでVOCsを最小にするかまたは取り除くための希釈剤としてSCFCO₂を用いる接着剤、被覆剤等として有用である。

【0017】例1

2-メチルアジリジン(9.1gm)が、凝縮器と滴下漏斗とを備えた100mlの丸底反応容器に入れられた。エチレングリコールジアクリレート(13.5gm)がその溶液にゆっくりと加えられ、溶液の温度を約40~45℃より低く維持するようマグネティックスターで攪拌した。生じた溶液は50℃で30分間、かつ室温で30分間さらに攪拌された。エチレングリコールジ(2-メチル-1-アジリジンプロピオネート)が、かすかに黄色がかった粘性のある液体として形成され、さらに精製することなしに用いられた。トリメチロールプロパントリス(2-メチル-1-アジリジンプロピオネート)が、前述の方法を用いてトリメチロールプロ

ントリアクリレート(9.87gm)を2-メチルアジリジン(5.7gm)に加えることによってさらに調製された。

【0018】例2

エチレングリコールジ(2-メチル-1-アジリジンプロピオネート)(4.28gm)、ビスフェノールFエポキシ(PY306, Ciba Geigy)(2.48gm)、およびトリグリシジルアミノフェノール(MY500, Ciba Geigy)(1.66gm)の混合物がガラスビーカーで調製された。この溶液(1gm)がBF₃-アミン錯体(Anchor 1222, Pacific Anchor Corp.)(30gm)に加えられ、アルミニウムプレートにおいて室温で放置された。樹脂混合物は24時間以内に硬い膜を形成した。Anchor 1222触媒(BF₃-アミン錯体)なしでは、室温で7日後でも樹脂はゲル化しなかった。

【0019】例3

PY306エポキシ樹脂(4.8gm)が、2-メチルアジリジン(1.7gm)とともに室温で1晩攪拌することにより処理され、粘性のある液体としてアジリジンにより末端基がキャップされた化合物を得た。この化合物(1.1gm)は、PY306エポキシ(0.7gm)およびMY500エポキシ(0.5gm)とともに混合され、エポキシ-アジリジン混合物を調製した。この混合物(1.0gm)はAnchor 1222 BF₃-アミン錯体(30mg)と混ぜられ、アルミニウムプレートにおいて室温で放置された。樹脂混合物は24時間以内に硬い膜を形成した。Anchor 1222触媒なしの樹脂は固化するのに4日かかった。

【0020】例4

PY306(0.5gm)とビスフェノールA(0.35gm)との混合物が均質化するまでホットプレートの上で加熱され、その後室温まで冷却された。トリメチロールプロパントリス(2-メチル-1-アジリジンプロピオネート)(0.5gm)とAnchor 1222(10gm)がこの混合物に加えられ、生じた混合物は室温で放置された。それは5時間以内にゲル化し、24時間後に硬い透明な膜を生成した。

【0021】例5

PY306(5gm)、トリメチロールプロパントリス(2-メチル-1-アジリジンプロピオネート)(5gm)およびノニルフェノール(5gm)の混合物が調製された。硬化の有効性が、異なった触媒(45gm)を別々にアルミニウムプレートにおいて混合物(1.5gm)に加えることによって測定された。評価された触媒はAnchor 1222と、セチルトリメチルアンモニウムシラートと、1-ドデシルピリジニウムp-トルエンスルフェートとである。得られた混合物は室温で放置され、ゲル化時間が測定された。触媒なしの1つの試

料（ゲル化するのに4日以上かかった）を除くすべての試料は24時間以内に透明な膜として固化した。

【0022】例6

PY306 (5 g m)、トリメチロールプロパントリス (2-メチルー1-アジリジンプロピオネート) (5 g m) およびビスフェノールAエトキシラール (2EO/フェノール) (Aldrich Chem.) (7.5 g m) の混合物が調製された。触媒がこの混合物 (2.5 g m) に別々に加えられ、それらを室温で放置することによって硬化の有効性が測定された。評価された触媒はAnchor 1222、銅トシラート、トリフルオロメチルスルホン酸テトラエチルアンモニウム塩、フェロセンスルホン酸アンモニウム塩、セチルトリメチルアンモニウムトシラートおよび1-ドデシルピリジニウムパーフルオロエンスルフェートであった。触媒なしの1つの試料（ゲル化するのに6日以上かかった）を除くすべての試料は24時間以内に透明な膜として固化した。

【0023】例7

アルミニウムアセチルアセトネート (8 mg) およびフェニルシラン (0.04 ml) がアルミニウムプレートにおいてPY306 (0.5 g m) とトリメチロールプロパントリス (2-メチルー1-アジリジンプロピオネート) (0.5 g m) との樹脂混合物に加えられた。この結果生じた混合物は室温で24時間後に硬い透明な膜を生成した。

【0024】例8

アルミニウムトリ-tert-ブトキシド (8 mg) およびフェニルシラン (0.04 ml) がアルミニウムプレートにおいてPY306 (0.5 g m) とトリメチロールプロパントリス (2-メチルー1-アジリジンプロピオネート) (0.5 g m) との樹脂化合物に加えられた。この結果生じた混合物は室温で24時間後に硬い透明な膜を生成した。

【0025】例9

ノニルフェノール (0.15 g m) が、アルミニウムプレートにおいてPY306 (0.5 g m)、トリメチロールプロパントリス (2-メチルー1-アジリジンプロピオネート) (0.5 g m)、アルミニウムアセチルアセトネート (8 mg) およびフェニルシラン (0.04 ml) の樹脂混合物に加えられ、この結果生じた混合物は室温で放置された。この混合物は10時間以内にゲル化し、18時間後に硬い透明な膜を形成した。

【0026】例10

アルミニウムアセチルアセテート (8 mg)、フェニルシラン (0.04 ml)、グリシジルフェニルエーテル (0.1 g m) およびトリエチルアミン (0.04 ml) を含有する触媒系が調製され、使用前に数日間ねかされた。アルミニウムプレートにおいてPY306 (0.5 g m)、トリメチロールプロパントリス (2-

メチルー1-アジリジンプロピオネート) (0.5 g m) および、ノニルフェノール (0.15 g m) を含有する樹脂に触媒が加えられ、24時間室温で放置された。硬化した膜は透明で硬かった。

【0027】例11

PY306 (5.0 g m) とトリメチロールプロパントリス (2-メチルー1-アジリジンプロピオネート) (5.0 g m) との混合物が調製された。以下のように、触媒を混合物に別々に (各々1.0 g m) 加えることによって7つの試料が調製された。すなわち、(i) 白金酸 (1 mg) / フェニルシラン (0.04 ml)、(ii) 白金酸 (1 mg) / フェニルシラン (0.04 ml) / ノニルフェノール (0.2 g m) と、(iii) シクロペンタジエニルルテニウム (1 mg) / フェニルシラン (0.04 ml)、(iv) コバルトアセチルアセテート (2 mg) / フェニルシラン (0.04 ml)、(v) (1-アセチルシクロペンタジエニル) シクロペンタジエニル鉄 (10 mg) / フェニルシラン (0.03 ml)、(vi) ジルコニウムn-プロボキシド (20 mg) / フェニルシラン (0.03 ml)、ならびに(vii) チタンイソプロボキシド (20 mg) / フェニルシラン (0.03 ml) である。室温において粘性がなくなる時間は、試料(i) および(ii) は48時間、試料(v)、(vi) および(vii) は40時間、試料(iii) は72時間、試料(iv) は7日間であった。

【0028】例12

ホウ素ブトキシド (30 mg) が、アルミニウムプレートにおいてPY306 (0.5 g m) とトリメチロールプロパントリス (2-メチルー1-アジリジンプロピオネート) (0.5 g m) との樹脂混合物に加えられ、この結果生じた混合物は室温で放置された。混合物は20時間以内に硬く透明な膜をもたらした。

【0029】例13

トリメチロールプロパントリス (2-メチルー1-アジリジンプロピオネート) (0.5 g m) がPY306 (0.5 g m) とAnchor 1222 (30 mg) とともに混合され、続いてCO₂の泡が混合物に吹込まれた。従来のアミンによく観察されるような粘性の急激な増加はなかった。CO₂の暴露の後の混合物のフーリエ変換IRスペクトル (FTIR) は、CO₂の暴露の前と同じであり、たとえばカルバミン酸のような好ましくない反応生成物を示さなかった。硬化した膜は均一であり、かつ空隙を含有しなかった。

【0030】この発明はその明確な実施例に関して述べられたが、当業者は発明の範囲から離れることなくさまざまな変更および修正を実施することができる。したがって、この発明は、特許請求の範囲に基づく変更および修正を含むものである。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 59/62	N J H		C 0 8 G 59/62	N J H
59/68	N K L		59/68	N K L
	N K R			N K R
C 0 8 K 3/20			C 0 8 K 3/20	
C 0 8 L 63/00	N K V		C 0 8 L 63/00	N K V